



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

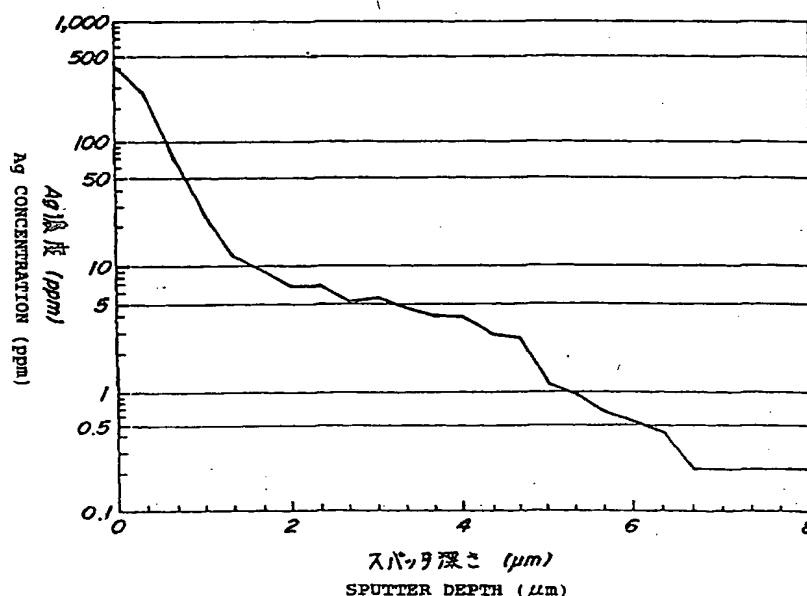
(51) 国際特許分類6 C23C 24/06, 26/00, A61L 2/16		A1	(11) 国際公開番号 WO99/25898
			(43) 国際公開日 1999年5月27日 (27.05.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05055		横田 毅(YOKOTA, Takeshi)[JP/JP] 栃原美佐子(TOCHIHARA, Misako)[JP/JP] 佐藤 進(SATOH, Susumu)[JP/JP] 〒260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Chiba, (JP)	
(22) 国際出願日 1998年11月10日(10.11.98)		(74) 代理人 弁理士 杉村暁秀, 外(SUGIMURA, Akihide et al.) 〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 霞山ビルディング Tokyo, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平9/313429 1997年11月14日(14.11.97) 特願平10/51990 1998年3月4日(04.03.98)		JP JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友大阪セメント株式会社 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.)[JP/JP] 〒101-0053 東京都千代田区神田美土代町1番地 Tokyo, (JP) 川崎製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒651-0075 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号 Hyogo, (JP)		(81) 指定国 BR, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 茂 啓次郎(SHIGERU, Keijiro)[JP/JP] 井上善智(INOUE, Yoshitomo)[JP/JP] 〒274-0053 千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社 新材料事業部内 Chiba, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: METHOD OF PRODUCING ANTIMICROBIAL METAL ARTICLES AND ANTIMICROBIAL METAL ARTICLES PRODUCED BY THE METHOD

(54)発明の名称 抗菌性金属物品の製造方法およびその製造方法により製造された抗菌性金属物品

(57) Abstract

A method of producing antimicrobial metal articles capable of imparting excellent antimicrobial property to the metal articles by the simple operations of applying a fine particle dispersion liquid or solution of antimicrobial components to the surface of the metal articles and pressurizing or rubbing the coated surface under a non-heating condition. Because these processing steps can be conducted by conventional rolling steps without changing them at all, the method is extremely advantageous economically. Because the antimicrobial metal article of this invention can be obtained under the non-heating condition, degradation of the antimicrobial components does not occur. Further, because the antimicrobial property does not disappear due to wear, etc., the excellent antimicrobial property can be maintained for a long time and moreover, the surface properties of the metal article such as the color tone does not change.



(57)要約

本発明では、金属物品の表面に抗菌性成分の微粒子分散液または溶液を塗布し、この塗布面を非加熱下にて加圧したり、擦るという簡便な操作で、金属物品に優れた抗菌性を付与することができ、しかもこれらの処理は、従来の圧延工程等を何ら変更することなくそのまま利用できることから、経済的にも極めて有利である。

また、本発明の抗菌性金属物品は、非加熱下で得られるものであるため、抗菌性成分の劣化がなく、さらにこの抗菌性は多少の磨耗等で消失することがないので、優れた抗菌性を長期間にわたって発現することができ、しかも金属物品の表面性質例えば色調等が変化するおそれもない。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴイエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジラランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

## 明 細 書

抗菌性金属物品の製造方法およびその製造方法により製造された抗菌性金属物品

## 技術分野

本発明は、抗菌性金属物品の製造方法およびその製造方法により製造された抗菌性金属物品に関し、特に従来の金属物品の製造工程に何らの変更をもたらすことなしに、該金属物品に対して、簡便かつ安価に抗菌性を付与しようとするものである。

なお、本発明において抗菌性とは、防黴性、防藻性をも意味するものとし、また金属物品とは、金属により形成された物品、例えばステンレス鋼板、アルミニウム板等の金属物品等を総称するものとする。

## 背景技術

近年、衛生・清潔志向の高まる中、銀や銅等の菌、黴、藻等の繁殖を抑制するいわゆるオリゴジナミー効果を有する金属を利用して抗菌性を持たせた材料が注目を浴びている。

特に最近では、病原性大腸菌 O-157 や MRSA 等のような有害細菌の流行により、あらゆる材料に対して抗菌性を付与することが求められており、金属物品も、その例外ではない。

例えば、特開平 8-49085 号公報には、マグネトロンスバックリングによって、Ag および／または Cu を含む Cr、Ti、Ni および Fe 等の金属層または合金層をステンレス鋼板の表面に形成した抗菌性に優れたステンレス鋼板が提案されており、このステンレス鋼板では、19～60 重量%の Ag を含む金属層または合金層を形成することが好ましいとされている。

また、特開平 9-176800 号公報には、C、Si、Mn、Cr、Ni および Cu を特定量含有する組成になるオーステナイト系ステンレス鋼を、500～900℃の温度範囲で

熱処理することによって抗菌性を有するオーステナイト系ステンレス鋼を得る方法が提案されている。

その他、特開平10-259456号公報では、0.05～1.0 重量%のAgを含み、短径が10 $\mu$ m以下のAg相を面積分率で0.03%以上マトリックス中に分散させることによって抗菌性に優れたステンレス鋼板を得る方法を提案している。

しかしながら、特開平8-49085号公報に開示の抗菌性ステンレス鋼板は、絞り加工や表面の研磨加工等により抗菌性金属を含む層が剝離または除去されて、その効果が期待できなくなるという問題点があった。

また、この方法では、ステンレス鋼板の表面に金属層または合金層を形成するため、従来より製造工数が多くなることその他、ステンレス鋼板の表面性状、例えば色調を変化させるという問題点もあった。

さらに、特開平9-176800号公報に開示のオーステナイト系ステンレス鋼および特開平10-259456号公報に開示のステンレス鋼板では、抗菌性成分が鋼板の内部まで均等に存在することになるが、鋼板の内部深くに存在する抗菌性成分はステンレス鋼の表面に付着した菌、黴、藻に対しては何も有効な作用を及ぼさないため不経済であるという問題点があった。

#### 発明の開示

本発明は、上述した現状に鑑み開発されたもので、抗菌性成分を金属物品の表面層部のみに集中的に分布させることによって上記した経済的問題点を解決し、また加圧や擦過等による抗菌性成分の内部浸透効果によって、短期に抗菌性が消失せず、しかも表面性状に悪影響を及ぼすことのない抗菌性金属物品の有利な製造方法を、この製造方法により得られた抗菌性金属物品と共に提案することを目的とする。

すなわち、本発明の要旨構成は次のとおりである。

1. 抗菌性成分の微粒子分散液または溶液を、金属物品の表面に塗布し、この塗布面を非加熱下にて加圧することを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法（第

- 1 発明)。
2. 抗菌性成分の微粒子分散液または溶液を、金属物品の表面に塗布し、この塗布面を擦ることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法（第2発明）。
3. 上記1または2において、抗菌性成分が、銀、銅、銀-銅合金、塩化銀、硫化銀、酸化銀、硫酸銀、リン酸銀、有機酸銀、塩化第一銅、塩化第二銅、硫化第一銅、硫化第二銅、酸化第一銅、酸化第二銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、リン酸銅および有機酸銅のうちから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
4. 上記1または2において、分散液または溶液中における抗菌性成分の濃度が0.01~10重量%であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
5. 上記1または2において、抗菌性成分の微粒子の粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
6. 上記1において、加圧手段が、ロール加圧、静水圧加圧またはプレス法であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
7. 上記1において、加圧する際の圧力が $1\text{ kg/mm}^2$ 以上であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
8. 上記2において、擦る手段が、塗布面の擦り合わせ法、研磨法または磨き法であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
9. 上記1または2に記載の製造方法により製造されたことを特徴とする抗菌性金属物品。

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。

ただし、この実施の形態は、本発明をより良く理解させるため具体的に説明するもので、特に指定のない限り、発明内容を限定するものではない。

この実施の形態における抗菌性金属物品は、金属表面から金属表面層の内部へ直接に非加熱下で抗菌性成分を浸透させたものである。

この場合において非加熱下で抗菌性成分を浸透させるには、金属物品の抗菌処

理面を十分に洗浄して汚れを除去し、その金属表面に抗菌性成分の微粒子分散液または溶液（以下、塗布液という）を塗布し、非加熱下にて圧力を加える加圧処理または塗布面を擦る擦過処理を施して、金属表面から表層部の内方へ抗菌性成分を浸透させる方法が好適である。

この場合に使用される抗菌性成分としては、オリゴジナミー効果、さらには金属物品の表面層内部への浸透のし易さ、安全性および金属物品の表面性質例えば色調への影響がない等の点から、銀、銅、銀-銅合金、塩化銀、硫化銀、酸化銀、硫酸銀、リン酸銀、有機酸銀、塩化第一銅、塩化第二銅、硫化第一銅、硫化第二銅、酸化第一銅、酸化第二銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、リン酸銅および有機酸銅等がとりわけ有利に適合する。

塗布液としては、抗菌性成分の微粒子を水や有機溶媒中に分散させるかまたは溶解させたもので、クエン酸ナトリウム等の溶解性有機酸塩、縮合リン酸ナトリウム、溶解性またはエマルジョンタイプの有機系樹脂および界面活性剤等を併用して金属物品表面への濡れ性を良くしたものが好適である。

塗布液の塗布法については、スプレー法、ディップ法等、特に制約はない。

塗布液における抗菌性成分の濃度は、0.01～10重量％程度が好適である。というのは、これより薄くすると十分な抗菌性が得られず、一方これより濃くすると抗菌性成分に起因する汚れが残る場合が多くなるからである。

塗布液中の抗菌性成分の粒径は、10 $\mu\text{m}$ 以下望ましくは0.1 $\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましく、このような粒径の抗菌性成分を用いると、金属物品の表面層内部への浸透が容易に起こる。

ここに、抗菌性成分の浸透深さは、清掃などの日常の手入れを考慮すると少なくとも0.1 $\mu\text{m}$ 程度は必要である。一方、抗菌性成分の浸透深さの上限については特に制限はないが、コストおよび製品の使用条件等の点から100 $\mu\text{m}$ 程度で十分である。特に好適な範囲は0.5～30 $\mu\text{m}$ である。

さて、上記のようにして、金属物品の表面に塗布液を塗布したのち、第1発明

または第2に発明に従い、非加熱下での加圧処理または擦過処理を施して、金属物品の表層部内方へ抗菌性成分を浸透させるわけであるが、以下各発明の好適実施条件について述べる。

#### 第1発明

加圧力は、特段制限はされないが、 $1\text{ kg/mm}^2$  以上、特に金属物品が僅かに変形する程度とすることが好ましい。加圧時間も特に制限されず、短時間（瞬時）で良い。適正な設定加圧力は、用いる抗菌性成分の種類および抗菌性成分を浸透させる深さによって異なる。

また、加圧手段も特に制限されることはなく、例えば、ロール加圧、静水圧加圧、プレス法等を使用でき、特にロール加圧法は既存の圧延工程に何ら変更を加えることなく使用できるため有利である。

加圧時の雰囲気も特に制限されるものではなく、通常、大気中で行う。

加圧処理後に金属物品の表面に未浸透分が残留することがあるが、これは酸洗浄や研磨により容易に取り除くことができる。抗菌性成分は金属物品の表層内部に浸透しているので、未浸透分を取り除いた後でも抗菌性が消失したり低下することはない、依然として良好な抗菌性を保持することができる。

#### 第2発明

擦過処理の際の押圧力は、特に制限されるものではないが、塗布面を軽く磨る程度で十分である。また、この時、特に加熱する必要もない。

擦過時の雰囲気も特に制限されるものではなく、通常、大気中で行う。

擦過するための具体的な手段としては、例えば、(1) 塗布面をクロス、紙、木片、金属片等の物体で擦り合わせる法、(2) 研磨法、(3) 磨き等を例示することができる。

上記のような擦過処理によって、塗布液中の抗菌性成分が、金属物品の表面の傷、クラックおよび粒界等の隙間に浸透するので、金属物品表面に残留した抗菌性成分を取り除いた後でも、抗菌性が消失したり低下することはない、依然とし

て良好な抗菌性を発揮するのは第1発明の場合と同じである。

ところで、抗菌性金属物品の抗菌性については、抗菌性成分で金属物品表面に露出しているものが抗菌性を発揮するものと考えられる。このため、金属物品の表面が磨耗あるいは侵食されても、内部の抗菌性成分が新たに露出するので、抗菌性が低下することはない。

また、金属物品の表面に金属層または合金層が形成されているわけではないから金属物品の表面性質、例えば色調等が変わることはない。

さらに、抗菌性成分は非加熱下で浸透されるものであるため、抗菌性成分の劣化がなく、従って優れた抗菌性を維持できるだけでなく、製造時の制約も小さい。

なお、金属物品は特に限定されず、ステンレス鋼板、鉄板、アルミニウム板、銅板等の板状物や、その他の任意形状の金属製品を例示することができる。

また、第1発明の場合、加圧法としてはロール加圧法も用いることができ、この方法は既存の圧延工程に何ら変更を加える必要がないことから、金属物品が板状物である場合には、かかるロール加圧工程にこの発明を適用することが好適である。

一方、金属物品の製造過程には研磨工程や研削工程等もあり、かような工程を経た金属物品表面には多数の傷、クラック等が無数に存在する。また、ステンレス鋼等の多結晶体からなる金属物品には、粒界は無数に存在する。従って、かような研磨工程や研削工程に第2発明を適用してやれば、上記の場合と同様、既存の工程に何ら変更を加えることなしに、抗菌性金属物品を容易に得ることができる。

上述したとおり、本発明によれば、抗菌性成分の塗布面を加圧したり、擦るという簡便な方法によって、抗菌性成分を金属物品の表層内部に容易かつ効率よく浸透させることができ、またこのような浸透成分は短期間のうちに消失することなく、長期にわたり安定して保持されるので、長期間にわたって優れた抗菌性を発揮することができる。



## 図面の簡単な説明

図 1 は、金属物品表層部における抗菌性成分の濃度および浸透深さを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

### 実施例 1

SUS430ステンレス鋼板に、公知の方法にて作製した平均粒径：20nm (0.02 $\mu$ m) の銀微粒子の水分散液を、塗布量が銀微粒子：0.1 g/m<sup>2</sup>となるようにロールコータを用いて塗布した。

この塗布面に対し、圧延ロールを用いて 10 kg/mm<sup>2</sup>の加圧力（温度：25℃）を加え、銀をステンレス鋼板の表層内部へ浸透させた。

その後、5%硝酸水溶液で酸洗浄して抗菌性ステンレス鋼板を得た。

この抗菌性ステンレス鋼板の表層部における銀の浸透状況をGDMS法（グロー放電質量分析法）により分析したところ、図 1 に示すように、表面で約400ppmの銀原子の存在が確認され、また深さ約 6  $\mu$ m まで銀原子が存在していることが確認された。従って、抗菌性は多少の磨耗等でも消失することはない。

ついで、このようにして作製された抗菌性ステンレス鋼板について、抗菌製品技術協会制定の「フィルム密着法」に準拠した抗菌性試験（試験菌：大腸菌、黄色ブドウ球菌）を実施し、評価した。

得られた結果を表 1 に示す。

フィルム密着法の概要は次のとおりである。

「試験体に 1/500 に希釈した普通ブイオンを含み、菌濃度約 10<sup>5</sup>cfu/ml に調整した大腸菌、黄色ブドウ球菌の菌液を 25 cm<sup>2</sup>当たり 0.5 ml 接種し、その菌液の上に試験体と同一形状のポリエチレン製フィルムを載せる。そして、これを温度：35℃ にて 24 時間培養した後、生存菌数を寒天平板法で測定する。」

### 実施例 2

ステンレス鋼板に代えてアルミニウム板を用いた以外は、実施例 1 と同様に処

理して抗菌性アルミニウム板を得た。

この抗菌性アルミニウム板の表層部における銀の浸透状況をGDMS法により分析したところ、表面で約500ppmの銀原子の存在が確認され、また深さ約10 $\mu$ mまで銀原子が存在していることが確認された。

ついで、このようにして作製された抗菌性アルミニウム板の抗菌性を、実施例1に準じて評価した。

得られた結果を表1に併記する。

### 実施例 3

公知の方法にて作製された平均粒子径：100 nm (0.1 $\mu$ m) の銅微粒子分散液を用いた以外は、実施例1と同様に処理して抗菌性ステンレス鋼板を得た。

この抗菌性ステンレス鋼板の表層部における銅の浸透状況をGDMS法により分析したところ、表面で約350ppmの銅原子の存在が確認され、また深さ約8 $\mu$ mまで銅原子が存在していることが確認された。

ついで、このようにして作製された抗菌性ステンレス鋼板の抗菌性を、実施例1に準じて評価した。

得られた結果を表1に併記する。

### 比較例 1

抗菌処理を施していないSUS430鋼板の抗菌性を実施例1に準じて評価した。

得られた結果を表1に併記する。

### 比較例 2

抗菌処理を施していない実施例2で用いたアルミニウム板の抗菌性を実施例1に準じて評価した。

得られた結果を表1に併記する。

表 1

	菌の種類	生存菌数 (cfu /ml)	
		抗菌性試験開始時	抗菌性試験24時間後
実施例 1	大腸菌	$7.2 \times 10^5$	5 >
	黄色ブドウ球菌	$8.3 \times 10^5$	5 >
実施例 2	大腸菌	$6.8 \times 10^5$	5 >
	黄色ブドウ球菌	$6.9 \times 10^5$	5 >
実施例 3	大腸菌	$7.1 \times 10^5$	5 >
	黄色ブドウ球菌	$7.9 \times 10^5$	5 >
比較例 1	大腸菌	$7.2 \times 10^5$	$1.4 \times 10^6$
	黄色ブドウ球菌	$8.3 \times 10^5$	$4.5 \times 10^5$
比較例 2	大腸菌	$7.1 \times 10^5$	$1.3 \times 10^6$
	黄色ブドウ球菌	$8.0 \times 10^5$	$4.1 \times 10^5$

表1から明らかなとおり、実施例1～3の抗菌処理金属物品は全て生存菌数が5未満となり、比較例1，2の未抗菌処理板とは明確な差異が確認された。

以下、実施例4～8では、抗菌性塗布液として、以下に述べる2種類の塗布液を用いた。

(1) 抗菌性塗布液A

クエン酸銀を硫酸第一鉄で還元して金属銀微粒子を得、これを濾過、洗浄し、下記の組成となるよう各原料を調合した。

平均粒子径20nmの金属銀微粒子	0.1 重量%
クエン酸ナトリウム	0.1 重量%
ノニオン系界面活性剤	0.3 重量%
水	残部

(2) 抗菌性塗布液B

硫酸銅等を用いて下記の組成となるよう各原料を調合した。

$\text{Cu}^{2+}$ 濃度	0.1 重量%
クエン酸ナトリウム	0.1 重量%

ノニオン系界面活性剤	0.3 重量%
水	残部

#### 実施例 4

SUS430ステンレス鋼板の表面に、上記の抗菌性塗布液 A を塗布（塗布量：10 g / m<sup>2</sup>）し、乾燥後、この乾燥した塗布面を 400 番の研磨粉（SiC パウダー # 400 : JIS R 6001, 1987）をしみ込ませた羽布で研磨して抗菌性ステンレス鋼板を得た。

この抗菌性ステンレス鋼板の表面を中性洗剤で洗浄したところ、処理前の表面と比較して、何ら外観的な変化は認められなかった。

また、洗浄後のステンレス鋼板表面を走査型電子顕微鏡およびEDMAを用いて観察したところ、銀がステンレス鋼板表面の傷、クラック、粒界などの隙間に浸透していることが確認された。

さらに、洗浄後のステンレス鋼板の表面をグロー放電質量分析法（GDMS）により分析したところ、深さ：10 μm まで銀が浸透していることが確認された。

#### 実施例 5

上記の抗菌性塗布液 B を用いる以外は、実施例 4 と同様に処理して抗菌性ステンレス鋼板を得た。この抗菌性ステンレス鋼板の表面を同様に洗浄したところ、処理前の表面と比較して、何ら外観的な変化は認められなかった。

また、洗浄後のステンレス鋼板の表面を、実施例 4 と同様にして観察したところ、銅がステンレス鋼板表面の傷、クラック、粒界などの隙間に浸透していることが確認された。

さらに、洗浄後のステンレス鋼板の表面を実施例 4 に準じて分析したところ、深さ：8 μm まで銅が浸透していることが確認された。

#### 実施例 6

SUS430ステンレス鋼板表面を 180 番研磨紙（SiC # 180 : JIS R 6001, 1987）で研磨し、引き続きこの研磨面に上記抗菌性塗布液 A を噴霧（塗布量：3 g / m<sup>2</sup>）

しながら 320番研磨紙 (SiC # 320 : JIS R 6001, 1987) で研磨し、研磨後直ちにアルカリ脱脂洗浄して抗菌性ステンレス鋼板を得た。

この抗菌性ステンレス鋼板の表面は、未抗菌処理の 320番研磨品表面と比較して、何ら外観的な変化は認められなかった。

また、洗浄後のステンレス鋼表面を実施例 4 に準じて観察したところ、銀がステンレス鋼表面の傷、クラック、粒界などの隙間に浸透していることが確認された。

さらに、洗浄後のステンレス鋼板の表面を実施例 4 に準じて分析したところ、深さ :  $9\text{ }\mu\text{m}$  まで銀が浸透していることが確認された。

#### 実施例 7

上記の抗菌性塗布液 B を用いること以外は、実施例 6 と同様に処理して抗菌性ステンレス鋼板を得た。この抗菌性ステンレス鋼板の表面は、未抗菌処理の 320番研磨品表面と比較して、何ら外観的な変化は認められなかった。

また、洗浄後のステンレス鋼板の表面を実施例 4 と同様にして観察したところ、銅がステンレス鋼表面の傷、クラック、粒界などの隙間に浸透していることが確認された。

さらに、洗浄後のステンレス鋼板の表面を実施例 4 に準じて分析したところ、深さ :  $5\text{ }\mu\text{m}$  まで銅が浸透していることが確認された。

#### 実施例 8

上記抗菌性塗布液 A 中に浸漬することによって、SUS430 のステンレス鋼板表面に抗菌性塗布液を塗布し (塗布量 :  $3\text{ g/m}^2$ )、乾燥させることなくガーゼで擦り付け、その後抗菌性塗布液が乾燥する前に純水で洗浄し、抗菌性ステンレス鋼板を得た。

この抗菌性ステンレス鋼板の表面は、処理前の表面と比較して、何ら外観的な変化は認められなかった。

また、洗浄後のステンレス鋼板の表面を実施例 4 と同様にして観察したところ

、銀がステンレス鋼表面の傷、クラック、粒界などの隙間に浸透していることが確認された。

さらに、洗浄後のステンレス鋼板の表面を実施例 4 に準じて分析したところ、深さ：3  $\mu\text{m}$  まで銀が浸透していることが確認された。

〔抗菌性の評価〕

実施例 4～8 にて得られた抗菌処理品及び未知工品について、前述した「フィルム密着法」に準拠して抗菌性試験を実施し、評価した。

これらの結果を表 2 に示す。

表 2

試験体	菌の種類	生存菌数 (cfu)	
		試験開始前	24 時間後
実施例 4	大腸菌	$3.7 \times 10^5$	5 >
	黄色ブドウ球菌	$4.4 \times 10^5$	5 >
実施例 5	大腸菌	$3.7 \times 10^5$	5 >
	黄色ブドウ球菌	$4.4 \times 10^5$	5 >
実施例 6	大腸菌	$3.7 \times 10^5$	5 >
	黄色ブドウ球菌	$4.4 \times 10^5$	5 >
実施例 7	大腸菌	$3.7 \times 10^5$	5 >
	黄色ブドウ球菌	$4.4 \times 10^5$	5 >
実施例 8	大腸菌	$3.7 \times 10^5$	5 >
	黄色ブドウ球菌	$4.4 \times 10^5$	5 >
未加工品	大腸菌	$3.7 \times 10^5$	$2.6 \times 10^6$
	黄色ブドウ球菌	$4.4 \times 10^5$	$6.3 \times 10^5$

表 2 に示したとおり、実施例 4～8 の抗菌処理金属物品は全て生存菌数が 5 未満であり、未加工品に比べて抗菌性が格段に向上していることが分かる。

産業上の利用可能性

本発明の抗菌性金属物品の製造方法によれば、抗菌性成分の微粒子分散液または溶液を塗布した金属物品の表面を、加圧したり、擦るだけで、金属物品に優れ

た抗菌性を付与することができる。しかも、これらの処理は極めて簡便であり、従来の圧延工程等を何ら変更することなくそのまま利用できることから、優れた抗菌性を具備した金属物品を容易に製造することができる。

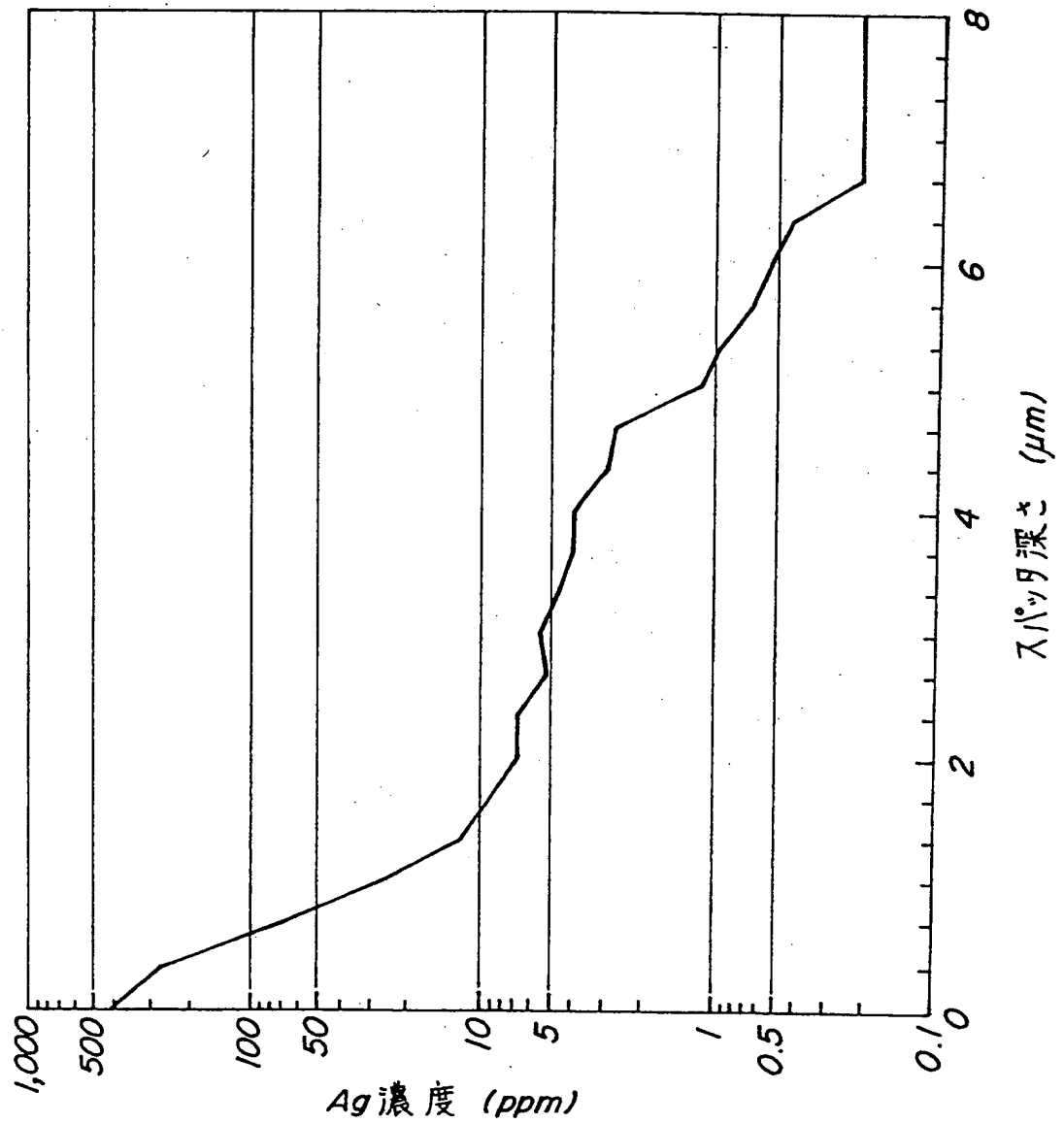
また、本発明の抗菌性金属物品は、非加熱下で得られるものであるため、抗菌性成分の劣化がなく、またこの抗菌性は多少の磨耗等で消失することがないので、優れた抗菌性を長期間にわたって発現することができ、しかも金属物品の表面性質例えば色調等が変化するおそれもない。

## 請 求 の 範 囲

1. 抗菌性成分の微粒子分散液または溶液を、金属物品の表面に塗布し、この塗布面を非加熱下にて加圧することを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
2. 抗菌性成分の微粒子分散液または溶液を、金属物品の表面に塗布し、この塗布面を擦ることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
3. 請求項 1 または 2 において、抗菌性成分が、銀、銅、銀-銅合金、塩化銀、硫化銀、酸化銀、硫酸銀、リン酸銀、有機酸銀、塩化第一銅、塩化第二銅、硫化第一銅、硫化第二銅、酸化第一銅、酸化第二銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、リン酸銅および有機酸銅のうちから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
4. 請求項 1 または 2 において、分散液または溶液中における抗菌性成分の濃度が 0.01~10 重量%であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
5. 請求項 1 または 2 において、抗菌性成分の微粒子の粒径が  $10\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
6. 請求項 1 において、加圧手段が、ロール加圧、静水圧加圧またはプレス法であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
7. 請求項 1 において、加圧する際の圧力が  $1\text{ kg/mm}^2$  以上であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
8. 請求項 2 において、擦る手段が、塗布面の擦り合わせ法、研磨法または磨き法であることを特徴とする抗菌性金属物品の製造方法。
9. 請求項 1 または 2 に記載の製造方法により製造されたことを特徴とする抗菌性金属物品。



FIG. 1



# - INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>6</sup> C23C24/06, C23C26/00, A61L2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>6</sup> C23C24/00-30/00, A61L2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-339743, A (Satosen Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21. 12. 93), Claim 3, column 3, lines 3 to 17 ; column 4, lines 26 to 43 (Family: none)	1-9
A	JP, 9-125284, A (Yasuda Kinzoku Kogyo K.K., et al.), 13 May, 1997 (13. 05. 97), Claims 1, 2 ; column 4, line 12 to column 5, line 34 (Family: none)	1-9
A	JP, 9-201905, A (Nippon Steel Corp.), 5 August, 1997 (05. 08. 97), column 3, lines 10 to 30 (Family: none)	1-9
A	JP, 9-209173, A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 12 August, 1997 (12. 08. 97), Claims 1, 2 ; column 2, lines 27 to 37 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
4 February, 1999 (04. 02. 99)

Date of mailing of the international search report  
16 February, 1999 (16. 02. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

- INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05055

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-104959, A (Nippon Steel Corp.), 22 April, 1997 (22. 04. 97), Claim 1 (Family: none)	1-9
A	JP, 9-131506, A (Mitsubishi Materials Corp.), 20 May, 1997 (20. 05. 97), Claim 1 ; column 4, line 44 to column 5, line 22 (Family: none)	1-9
A	JP, 7-228982, A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 29 August, 1995 (29. 08. 95), Claim 1 (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C23C24/06, C23C26/00, A61L2/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C23C24/00-30/00, A61L2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-339743, A (株式会社サトーセン), 21. 12月. 1993 (21. 12. 93), 請求項3, 第3欄第3-17行, 第4欄第26-43行 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 9-125284, A (安田金属株式会社 外2名), 13. 5月. 1997 (13. 05. 97), 請求項1, 2, 第4欄第12行-第5欄第34行 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 9-201905, A (新日本製鐵株式会社), 5. 8月. 1997 (05. 08. 97), 第3欄第10-30行 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 02. 99

国際調査報告の発送日

16.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

印

4K

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-209173, A (日新製鋼株式会社), 12. 8月. 1997 (12. 08. 97), 請求項1, 2, 第2欄第27-3 7行 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 9-104959, A (新日本製鐵株式会社), 22. 4月. 1997 (22. 04. 97), 請求項1 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 9-131506, A (三菱マテリアル株式会社), 20. 5月. 1997 (20. 05. 97), 請求項1, 第4欄第44行 -第5欄第22行 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 7-228982, A (住友大阪セメント株式会社), 29 . 8月. 1995 (29. 08. 95), 請求項1 (ファミリーなし)	1-9

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**